

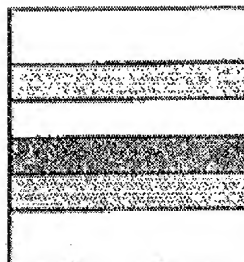
ELECTROCHROMIC ELEMENT

Patent number: JP63262624
Publication date: 1988-10-28
Inventor: NAGAI JUNICHI; SEIKE TETSUYA; KAMIMORI
TADATOSHI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** **G02F1/15; G02F1/17; G02F1/01; (IPC1-7): G02F1/17**
- **european:**
Application number: JP19870096270 19870421
Priority number(s): JP19870096270 19870421

Report a data error here

Abstract of JP63262624

PURPOSE:To simplify process for production by laminating and sandwiching a redox layer formed by curing a photo- or thermosetting resin raw material incorporated therein with a redox agent and an electrochromic (EC) layer formed by curing a photo or thermosetting resin raw material incorporated therein with polyacid salt between substrates each deposited with a transparent conductive film.
CONSTITUTION:The redox layer 3 formed by curing the photo- or thermosetting resin raw material incorporated therein with the redox agent and the EC layer 4 formed by curing the photo- or thermosetting resin raw material incorporated therein with the polyacid salt are laminated and sandwiched between the substrates 1 and 6 deposited with the transparent conductive films 2, 5. Substrates consisting of ordinary glass, plastics, etc., are usable for both the 1st and 2nd substrates 1, 6 constituting the EC element. The transparent conductive film consisting of tin oxide (SnO₂) or indium tin oxide (ITO), etc., is used for the transparent conductive film 2. The process for production is thereby simplified.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-262624

⑮ Int.Cl.⁴

G 02 F 1/17

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

E-7204-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 エレクトロクロミック素子

⑯ 特 願 昭62-96270

⑰ 出 願 昭62(1987)4月21日

⑱ 発 明 者 永 井 順 一 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
⑱ 発 明 者 清 家 哲 也 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
⑱ 発 明 者 神 森 忠 敏 東京都世田谷区等々力3-28-25
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトロクロミック素子

2. 特許請求の範囲

- (1) 透明導電膜付の基板間にエレクトロクロミック物質層を含有する層を設けてなるエレクトロクロミック素子において、透明導電膜付の基板間にレドックス剤を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させたレドックス層と、ポリ酸塩を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させたエレクトロクロミック層とを積層扶持したことを特徴とするエレクトロクロミック素子。
- (2) 硬化性の樹脂原料が光硬化可能な樹脂原料である特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。
- (3) 硬化性の樹脂原料が熱硬化可能な樹脂原料である特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

(4) 一方の基板の透明導電膜上にレドックス層を硬化させた後、レドックス層と他方の基板の透明導電膜との間にポリ酸塩を含有させた樹脂原料を挟み、重ね合わせ硬化させる特許請求の範囲第1項または第2項記載のエレクトロクロミック素子。

(5) 重ね合わせ硬化後、基板周辺がシールされる特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

(6) レドックス剤がヨウ化リチウムである特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

(7) レドックス剤がフェロセンである特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

(8) 光重合可能な樹脂がヒドロキシアルキルアクリレートである特許請求の範囲第2項記載のエレクトロクロミック素子。

(9) 光重合可能な樹脂が2-ヒドロキシエチルアクリレートである特許請求の範囲第8項記載のエレクトロクロミック素子。

(10) ポリ酸がポリタングステン酸である特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

(11) ポリ酸がポリモリブデン酸である特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

(12) ポリ酸がヘテロポリ酸である特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はエレクトロクロミック (EC) 素子に係り、特に大型の EC 素子に関するものである。

[従来の技術]

EC 素子の電解質として光又は熱硬化性の樹脂原料を用いて光または熱硬化させて大型の EC 素子を製造することを本発明者らが提案してきている。

この電解質として光又は熱硬化性の樹脂原料を用いて光または熱硬化させることにより、大面積の EC 素子であっても、容易に作業性よく

製造できるものであり、全体が固体化されているため、製造後、所望のサイズに切断して使用できるため、調光窓のような現場施工の用途に向いている。

[発明の解決しようとする問題点]

このように電解質については、スピンナー法やロールコート法で極めて生産性よく製造できるが、EC 層については蒸着等により製造する必要があり、この EC 層の形成工程が全体の生産性を低下させるもととなっていた。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、この様な従来の EC 素子の欠点を解消するためになされたものであり、透明導電膜付の基板間に EC 物質層を含有する層を設けてなる EC 素子において、透明導電膜付の基板間にレドックス剤を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させたレドックス層と、ポリ酸塩を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させた EC 層とを積層挟持したことを特徴とする EC 素子を提供するものである。

3

第1図は、本発明の EC 素子の基本的構造を示す断面図である。

第1図において、1、6はガラス、プラスチック等の基板、2、5は酸化錫 (SnO_2) または酸化インジウム・酸化錫 (ITO) 等の透明導電膜、

3は透明導電膜2の上に形成されたレドックス剤を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させたレドックス層、4はポリ酸塩を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させた EC 層を示しており、この基板1と透明導電膜2とで対向電極基板となる第1の基板が構成され、基板6と透明導電膜5とで表示電極基板となる第2の基板が構成されている。

本発明では、EC 素子を構成する基板は、第1の基板、第2の基板とも、通常のガラス、プラスチック等の基板が使用できる。また、鏡や反射型の表示素子のように反射型で使用する場合には、一方の基板は金属、セラミック、着色プラスチック等不透明な基板であってもよい。これらの基板は連続した基板であってもよい

し、所望のサイズに切断された基板であってもよい。

これらの基板の上に形成される透明導電膜としては、酸化錫 (SnO_2) または酸化インジウム・酸化錫 (ITO) 等透明導電膜が使用される。もっとも、この透明導電膜に金属、カーボン等の導電性材料の細線を線状、格子状、亀甲状等に積層して抵抗値を下げて用いてもよい。

本発明では、この対向電極基板の透明導電膜の上にレドックス剤を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させたレドックス層を形成する。

このレドックス層に使用される光または熱硬化性の樹脂原料としては、光硬化性または熱硬化性の樹脂原料であるモノマー、オリゴマー等を 5wt% 以上、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、スルホラン、スルホキシド、プロピレンカーボネート、ブチルアルコール等の有機溶媒に溶解したものが使用でき、必要に応じて支持電解質を添加して使用される。

6

この光硬化性または熱硬化性の樹脂原料であるモノマー、オリゴマー等としては、EC物質に悪影響を与えない限り、種々のものが使用できるが、アクリル系、ビニル系のものが安定性の点からみて好ましい。

本発明では、これらの中でも光硬化可能な樹脂が好ましく、耐久性及び応答性の点からみて光硬化性のヒドロキシアルキルアクリレートが好ましく、特に2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

これらの樹脂原料は、樹脂原料のみで使用されてもよいし、前述の溶媒を0～95wt%添加して電解質溶液として使用されてもよい。

レドックス剤としては、レドックス電位が0～1.5Vの範囲にあるもので、前述の樹脂原料または溶媒に溶解するものが使用できる。中でも、レドックス電位が0～0.5Vのものが、EC素子に印加する電圧低減効果があるため好ましい。

具体的には、アルカリ金属のヨウ化物、テト

7

剤として使用した場合には、他の支持電解質を添加しなくてもよい。

このレドックス剤を含有した電解質溶液は、スピンナー法、ロールコート法、流延法、印刷法等により基板上に供給され、光照射又は加熱により硬化させて5～1000μm程度の厚さになるように積層されればよい。

また、本発明では、第2の基板である表示電極基板の透明導電膜の上にポリ酸塩を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を硬化させたEC層を形成し、このEC層とレドックス層とが積層されるようにされる。

このEC層の光または熱硬化性の樹脂原料は前述したレドックス層の樹脂原料と同様の樹脂原料が使用できる。

この光または熱硬化性の樹脂原料に混合されるポリ酸塩としては、メタタングステン酸、リタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸等のポリタングステン酸、ポリモリブデン酸等がある。

アルキルアンモニウムのヨウ化物、遷移金属の錯体、メタロセン等が好適に使用できる。なお、ヨウ素化合物中でもヨウ化リチウムはレドックス剤と支持電解質とを1つの物質で兼用することができる。

このレドックス剤は、電解質溶液に対して、0.001～5M/ℓ程度添加されればよい。

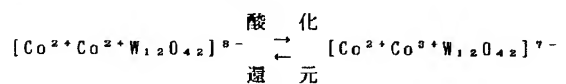
さらに、必要に応じて過塩素酸リチウム、過塩素酸、四フッ化ホウ素化リチウム等の支持電解質を0.001～1M/ℓ添加したり、重合開始剤、印刷性改良剤、粘度調製剤、着色剤等の添加剤を添加してもよい。

この支持電解質は、光照射または加熱により硬化された樹脂自体がその末端にスルホン酸基やカルボン酸基を有するようなイオン交換性の樹脂である等陽イオン電導性のある場合には必ずしも必要としないが、陽イオン電導性の無い場合には、添加される。なお、ヨウ化リチウムのようにレドックス剤と支持電解質とを1つの物質で兼用することができるものをレドックス

8

これらのポリタングステン酸、ポリモリブデン酸等では、通常消色時に透明になり、着色時に青色になる。

また、コバルトとタングステン等のヘテロポリ酸を使用した場合には、透明状態と着色状態との単なる着消色ではなく、色相が変化する駆動が可能になる。例えば以下ようになる。



この例では、酸化により、黒に近いダークブラウンになり、還元によりエメラルドグリーンになる。

本発明では、このようなポリ酸を樹脂原料と有機溶媒とによる溶液に対して、0.001～1M/ℓ加え、必要に応じて重合開始剤、印刷性改良剤、粘度調製剤、着色剤等の添加剤を添加してEC層溶液を調整してスピンナー法、ロールコート法、流延法、印刷法等により基板上に供給され、光照射又は加熱により硬化させて1～

1000 μ m程度の厚さで所望の着色度となるように積層されればよい。

このポリ酸は、一般的には強酸であるため、透明導電膜を溶解して抵抗が増大してしまうことがある。このような場合には、ポリ酸のプロトンのリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等で予めイオン交換して弱酸性にしておいて使用することが好ましい。

また、対向電極基板の透明導電膜とレドックス層との間に、プルシアンブルー等の表示電極基板のEC層とは逆極性の電圧の印加によって着消色するEC物質や可視光域では着消色を生じないEC物質等を積層したものをを用いてもよい。

これは、本発明では、対向電極基板上のレドックス層は、レドックス剤を含んでいるため、対向電極自体がITOのように単なる透明導電膜であっても表示電極基板のEC物質を着消色させることができるためである。また、この対向電極に何らかのEC物質を積層して使用する

1 1

る。

もちろん、表示電極基板の透明導電膜上にポリ酸塩を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を供給し、この上に硬化させられたレドックス層を有する対向電極基板を重ねるようにしてもよい。このように、予めレドックス層を硬化させておくことにより、EC層中にレドックス剤が侵入しにくくなり、EC素子のメモリー性が向上する。

また、EC層を先に硬化させておき、後でレドックス層の硬化を行ない、レドックス層の硬化と同時に両者の接着をすることもできる。

なお、レドックス層の電解質溶液の供給前または同時にガラスビーズ、ガラス繊維、セラミック粒子、プラスチック粒子等の間隙制御用のスペーサーを散布することが好ましい。このスペーサーは基板間の間隙を制御するものでり、電解質溶液とは別に気体または液体中に分散させて散布してもよいし、電解質溶液中に混合されて供給されてもよい。また、スペーサーの表

1 3

場合には、対向電極の容量が大きくなり、着消色の応答が速くなる等の利点もある。

また、これらの基板の端部にメッキや導電ペースト等による半田付け可能な端子を形成したり、リードを接着したりすると外部との導電接続に便利である。

本発明では、レドックス層とEC層とは対向電極基板と表示電極基板との間に積層配置されればよい。もっとも、レドックス層とEC層のいずれか一方を硬化させる際に、その層の硬化と両者の接着を同時に行なうことにより、接着工程を新たに設ける必要がない。

具体的には、対向電極基板上にレドックス剤を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を供給し硬化させてレドックス層を積層し、このレドックス層上にさらにポリ酸塩を含有させた光または熱硬化性の樹脂原料を供給し、表示電極基板を積層して光照射又は加熱により硬化させることにより、EC層の硬化とレドックス層とEC層との接着を同時に完了させることができ

1 2

面に接着材をつけておき、スペーサーを基板表面に固定するようにしてもよい。

スペーサーを使用することにより、セルギャップの大きさは、間隙制御用のスペーサーにより定まる。このため、精密な金型で押圧しなくても2枚の基板の内面の電極が接触する心配がなく、型と基板の位置合せする必要がないので作業性がよい。特に、大型のEC素子の場合に適しており、フロートガラスのような長尺のガラスを基板に使用したEC素子にも適用できる。ひいては、連続プロセスで生産された透明電極付のガラス、プラスチックフィルム上に連続して電解質溶液を供給して連続的にEC素子を製造することも可能である。

このようにして、硬化一体化されたEC素子は、必要に応じて周辺にシールをする。

本発明では、電解質が固体化されており、周辺にシールがなくてもよい。また、大型のEC素子を製造しておいて、これを切断して所望の大きさにできるため、全面ベタ電極の調光用EC

1 4

素子であって、種々のサイズがある調光窓ガラス、調光鏡等の用途に適している。これにより現場で所望のサイズに切断して施工することも可能となる。

このようにして製造されたEC素子に必要に応じて、基板の端部に焼成用導電性ペースト、導電性接着材層、金属層若しくは半田層を形成し、外部電源に接続するリード線を半田付けするまたはリード線を導電性接着剤で接着する等して端子用のリードを接続したり、さらに周辺に耐久性を向上させる目的でブチルゴム、フッ素樹脂、エポキシ樹脂等の接着材によるシール材を設けたりしてもよい。

本発明は、このように大型で着消色の頻度が低いEC素子に好適であり、窓や間仕切り等の調光体、調光鏡等に特に適している。

実施例を示し、更に詳細に説明する。

[実施例]

実施例 1

ITO膜を面抵抗が $10\Omega/\square$ となるように蒸

1 5

りも生産性がよいものであった。

実施例 2

実施例 1 のヨウ化リチウムの代りに、レドックス剤としてフェロセン $0.1M/\ell$ 、支持電解質として過塩素酸リチウム $0.5M/\ell$ とを溶解した外は実施例 1 と同様にしてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、実施例 1 と同様に蒸着によるW0。膜を有するEC素子と同等の着消色特性、応答速度及び耐久性を有しており、かつ、それよりも生産性がよいものであった。

実施例 3

先に実施例 1 と同一のEC層を表示電極基板側に形成した。

次いで、実施例 1 と同一の電解質溶液中に、粒径約 $50\mu m$ の樹脂ビーズを加えて、対向電極基板上にスピンナーを用いて約 $50\mu m$ 塗布した後、先に硬化させたEC層付の表示電極基板をEC層とレドックス層とが接するように配置し

着した $400\times 800mm$ のガラス基板を準備した。

このITO上に2-ヒドロキシエチルアクリレートにスルホランを7:3の比で混合した溶液に、重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル $0.2wt\%$ 、レドックス剤としてヨウ化リチウム $1M/\ell$ を溶解し、ロールコート法で約 $50\mu m$ 塗布し、紫外線照射して硬化させて、レドックス層を形成した。

次いで、別のITO上に2-ヒドロキシエチルアクリレートにスルホランを7:3の比で混合した溶液に、重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル $0.2wt\%$ 、ポリ酸としてリントングステン酸 $5wt\%$ を溶解し、ロールコート法で約 $50\mu m$ 塗布し、前に製造したレドックス層を有する対向電極基板をレドックス層とEC層とが接するように配置して、紫外線照射して硬化させてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、蒸着によるW0。膜を有するEC素子とほぼ同等の着消色特性及び耐久性を有しており、かつ、それよ

1 6

て、紫外線照射して硬化させてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、実施例 1 と同様に、蒸着によるW0。膜を有するEC素子と同等の着消色特性、応答速度及び耐久性を有しており、かつ、それよりも生産性がよいものであった。さらに樹脂ビーズを用いているため、硬化時に加圧しても、EC層と対向電極基板の透明導電膜とが接触することがなく、均一なEC素子が容易に得られた。

実施例 4～6

実施例 1 のリントングステン酸の代りに、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸を $5wt\%$ 溶解して用いた外は、実施例 1 と同様にしてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、いずれも実施例 1 と同様の特性を示した。

実施例 7～10

実施例 1 のリントングステン酸の代りに、リントングステン酸、ケイタングステン酸、リン

モリブデン酸、ケイモリブデン酸のリチウム塩を5wt%溶解して用いた外は、実施例1と同様にしてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、いずれもリチウム塩を用いたことによりITOの劣化が少ないため、透明導電膜の抵抗値の増加が少なく、実施例1よりも応答速度が速く、他の特性については実施例1とほぼ同様であった。

実施例11

実施例1のリンタングステン酸の代りに、ヘテロポリ酸であるコバルトタングステン酸を5wt%溶解して用いた外は、実施例1と同様にしてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、電圧の印加により、エメラルドグリーン（還元状態）からダークブラウン（酸化状態）へと色調が変化し、従来のEC素子にないカラフルな色調の変化が得られた。

実施例12～13

実施例1の溶媒のスルホランの代りに、3-メ

チルスルホランまたはγ-ブチロラクトンを用いた外は、実施例1と同様にしてEC素子を製造した。

溶媒として3-メチルスルホランを用いたEC素子は、実施例1と同様の特性を示した。

また、溶媒としてγ-ブチロラクトンを用いたEC素子は、太陽光の直射下での耐久性は実施例1よりは劣ったが、通常の室内での使用においてはほぼ同様の特性を示した。

実施例14

実施例1の樹脂原料の2-ヒドロキシエチルアクリレートに、熱硬化性のメチルメタクリレートを使用し、これに重合開始剤として過酸化ベンゾイルを0.1wt%加えて用い、光照射の代りに加熱を行なった外は、実施例1と同様にしてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、加熱したため、ITOの劣化がやや大きく、応答速度は実施例1よりもやや遅くなったが、他の特性は実施例1と同様であった。

19

20

実施例15

実施例7（ポリ酸としてリンタングステン酸のリチウム塩を用いた例）の樹脂原料の2-ヒドロキシエチルアクリレートに、熱硬化性のメチルメタクリレートを使用し、これに重合開始剤として過酸化ベンゾイルを0.1wt%加えて用い、光照射の代りに加熱を行なった外は、実施例7と同様にしてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、加熱したがポリ酸のリチウム塩を使用しているため、ITOの劣化が少なく、応答速度は実施例14よりも速く、他の特性も実施例14と同様であった。

実施例16

基板としてポリエステルフィルムにチタン膜を線状に形成し、さらにその上にITO膜を全面に形成したロールフィルムを用いて、この基板をコンベヤーで移送しつつ、そのITO上に実施例1と同様のレドックス層を形成するための電解質溶液を流し込み、ローラーで厚みを規

制して、水銀灯下で紫外線硬化させ、その後、実施例1と同様のEC層を形成するための溶液を同じ方法で供給し、他の透明導電膜付の基板を重ね合せ、再度水銀灯下で紫外線硬化させ連続的にプラスチックEC素子を製造した。

このプラスチックEC素子は実施例1のEC素子よりはやや特性が劣ったが、生産性は極めて良いものであった。

実施例17

実施例1の対向電極基板のITO上にプルシアンブルー膜を形成し、この上にレドックス層を形成した外は、実施例1と同様にしてEC素子を製造した。

このようにして製造したEC素子は、実施例1と同様の性能を示すとともに、プルシアンブルー膜が酸化タングステンと逆極性で着色すること及び対向電極の容量が大きくなることにより応答速度が実施例1のEC素子よりも速くなった。また、対向電極にプルシアンブルー膜を用いているため、実施例1のEC素子よりも太

陽光直射下での寿命が長いものであった。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明のEC素子は、W0。のようなEC物質を蒸着のような生産性の低い工程無しに製造可能とするものであり、製造プロセスが簡略化され、生産性が極めて向上するものである。

さらに、レドックス層が硬化させられているため、大きなサイズであっても2枚の基板の電極間での短絡を生じなく、垂直に立てて使用しても下部が膨れるということもない。また、風圧や人体の衝突等の外圧に対しても破損しにくくなり、安全性も高いものである。

さらに、大型EC素子であっても製造が容易であり、後で切断してより小型のEC素子とすることができるため、生産性がよい。

また、製造工程中に減圧する必要がなく、全工程を一連のコンベヤー上で連続して行えるため、大型のEC素子を極めて容易に生産性よく製造できるものである。

2 3

これにより大型のEC素子を製造しておき、その後所望のサイズに切断して、場合によっては末端の建築現場で切断して使用することもでき、窓ガラスにこのEC素子を適用して調光窓ガラスにする場合に好適である。

本発明は、この外、本発明の効果を損しない範囲内で種々の応用が可能なるものである。

4. 図面の簡単な説明

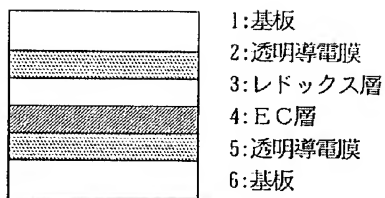
第1図は、本発明のEC素子の基本的構造を示す断面図である。

基板	: 1、6
透明導電膜	: 2、5
レドックス層	: 3
EC層	: 4

代理人(弁理士) 内田 明
代理人(弁理士) 萩原 亮一
代理人(弁理士) 安西 篤夫
代理人(弁理士) 平石 利子

2 4

第 1 図



- 1:基板
- 2:透明導電膜
- 3:レドックス層
- 4:EC層
- 5:透明導電膜
- 6:基板